P30904-

# SYNTHÈSES

## DE PHARMACIE

## ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

le mardi 10 décembre 1867

Pour obtenir le titre de pharmacien de 1re classe

PAR

HECTOR-LUCIEN-ARTHUR DUMÉNIL
Né à Nouvion-le-Comte (Aisne)

Lauréat de l'école supérieure de Pharmacie (médaille d'argent en 1865), Interne des hôpitaux et hospices civils de Paris, Lauréat desdits hôpitaux en 1866 et 1867,

Lauréat desdits hôpitaux en 1866 et 1867, Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, Ex-élève du laboratoire particulier de M. le professeur Chevallier.





## PARIS

E. THUNOT ET C\*, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE BUB RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON

1867

## ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

## ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.

BUIGNET, Professeur titulaire.

A. MILNE EDWARDS, Professeur titulaire.

## PROFESSEUR HONORAIRE.

M. CAVENTOU.

#### PROFESSEURS.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS

MM. BUSSY. . . . . . . Chimie inorganique. BERTHELOT. . . . . . Chimie organique. LECANU. . . . . . . .

CHEVALLIER. . . . . . CHATIN. . . . . . Botanique. A. MILNE EDWARDS. . Zoologie.

Toxicologie. BUIGNET. . . . . . . . Physique.

Histoire naturelle des médicaments, DE LA PACULTÉ DE MÉDECINE

MM. BAILLON. REGNAULD.

## AGRÉGÉS.

MM. LUTZ.

L. SOUBEIBAN. RICHE. Bours.

MM. GBASSI.

BAUDRIMONT. DUCOM.

NOTA. L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions emises par les candidats.

### A MON PÈRE, A MA MÈRE,

Faible témoignage de ma vive gratitude pour leurs longs sacrifices.

## A MON FRÈRE, A MA SOEUR,

Amitié inaltérable.

## A MON GRAND-PÈRE, A MA GRAND'MÈRE,

Attachement bien sincère.

#### A M. CHEVALLIER.

Professeur à l'école supériéure de Pharmacie de Paris, Membre de l'Académie impériale de médecine, Officier de la Légion d'honneur.

Marque de reconnaissance pour ses précieux conseils et la bienveillante sollicitude dont il m'a honoré.

## PRÉPARATIONS

CHIMIOURS

A base d'Iode :

Teinture d'iode, lodure de potassium, lodure de fer cristallisé. Sirop d'iodure de fer, lodhydrargyrate de potassium, GALÉNIQUES

A base de Valériane :

Eau distillée de valériane.

Extrait alcoolique de valériane.

Teinture éthérée de valériane.

Sirop de valériane.

Acide valérianique.

#### PHARMACIE GALÉNIQUE.

DES PRINCIPALES PRÉPARATIONS DE LA VALÉRIANE OFFICINALE.

Avant d'entrer dans le détail de ces préparations, je crois qu'il ne sera pas inutile de dire quelques mots sur la plante qui en constitue la base, et que son ancienneté dans la matière médicale, ainsi que sa valeur thérapeutique, placent au rang des substances

les plus précieuses pour l'art de guérir.

La Valériane officinale, Valeriana officinalis L., appartient à la famille des valérianées. Elle est haute de 1 mètre à 2 mètres 50, à tige droite et fistuleuse; elle porte à sa partie supérieure des rameaux opposés sortant de l'aisselle des feuilles. Les fleurs sont petites, nombreuses, d'une couleur blanche-purpurine, disposées en cyme et d'une odeur agréable. Sa racine est formée d'un collet écailleux très-court entouré de toutes parts de radicules blanches, cylindriques, de 2 à 5 millimètres de diamètre. Cette racine possède une légère amertume et une odeur très-désagréable qui se développe singulièrement par la dessication et surtout l'exposition à l'air. Aucune plante ne diffère plus d'ellemème, pour ainsi dire, que la valériane : la racine, en effet, change d'aspect et de propriétés suivant l'exposition, la sécheresse et l'élévation du lieu où on la rencontre.

La racine de valériane du commerce se trouve sous deux états différents, outre qu'elle est quelque fois mélangée avec celle de scabieuse succise ou mors du diable. Cette différence dans la racine de valériane est attribuée par M. Guibourt à des influences physico-chimiques du sol où croît la plante. Selon ce pharmacologiste, la valériane qui croît dans les bois et les terrains maigres produit une valériane plus odorante et plus chargée de principes actifs que celle récoltée dans les lieux bas et humides, les prairies grasses et le bord des eaux.

Pour M. Pierlot, qui a publié en 1862 un travail remarquable sur la valériane, ces deux sortes de racines appartiennent à des espèces différentes : la valériane des bois qui est la meilleure, l'officinale, et la valériane des lieux humides qu'il nomme valeriana palustre et qui contient deux fois moins de principes actifs que la précédente. D'après le même auteur, on doit récolter les racines quand elles ont deux ou trois ans, et c'est au mois de novembre qu'elles offrent le plus d'activité.

Trommsdorff en a fait l'analyse il y a longtemps et y a trouvé de l'utile volatile, de l'extractif, de la résine, de l'amidon et une matière particulière soluble dans l'ean mais inattaquable par l'éther et l'alcool.

La racine de valériane fournit par la distillation avec de l'eau son huile volatile qui est verte et formée de plusieurs principes dont l'un mérite de fixer particulièrement l'attention par son caractère franchement acide : c'est l'acide valérianique ou valérique.

MM. Trommsdorff, Ettling et Grotz avaient démontré que l'essence de valériane est composée de deux huiles, l'une qui est acide et l'autre qui ne l'est pas.

D'autres chimistes, tels que MM. Gerhardt, Righlni sont d'avis que l'essence de valériane récemment obtenue ne contient pas d'acide valérianique tout formé et que cet acide ne s'y développe qu'à la longue. Pour eux l'essence de valériane est composée de deux huiles neutres: l'une oxygénée, que M. Gerhardt a nommée Valérot, ayant pour formule C's'll''03, l'autre non oxygénée, d'une odeur camphrée, représentée par la formule C's'll'os et nommée Barnéene, parce qu'elle a la même composition chimique que l'essence naturelle du Dryobalanops camphora, qui croît dans l'île de Bornéo. Le valérol est liquide à la température

ordinaire; toutes les causes oxydantes, l'action de l'air, de l'hydrate de potasse fondu, d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse le convertissent en acide valérianique.

Il est probable qu'entre ces deux opinions contraires, il y a place pour une opinion plus juste, et qu'à l'état récent l'essence de valériane contient déjà de l'acide valérianique. La racine fratche doit en contenir fort peu, à la vérité, car elle a une odeur très-faible; mais après la dessication, quand les principes huileux ont subi l'action de l'air à travers le tissu de la racine, l'essence réceniment recueillie contient de l'acide valérianique dont la proportion s'augmente avec le temps par suite de l'action de l'air sur, le valérol qui n'a pas encore subi la transformation en acide valérianique. J'exposerai plus loin la préparation et les propriétés principales de cet acide.

La racine de valériane est employée comme excitante et antispasmodique. Elle accroît l'activité des fonctions et des sécrétions. On s'en sert contre l'épilepsie, l'hystérie et autres affections nerveuses, dans quelques fièvres. Enfin on l'a souvent employée comme vermifuge.

#### EAU DISTILLÉE DE VALÉRIANE.

. . (Hydrolatum Valerianæ officinalis )

Racines sèches de valériane. . . . . . . . . . . . . . 250 gr.

Concassez la racine de valériane; laissez-la macérer dans l'eau pendant 12 heures et distillez à la vapeur pour obtenir :

Le liquide est rendu acide par l'acide valérianique qu'il contient. M. Rabourdin, pharmacien à Orléans, qui admet que l'acide valérianique existe tout formé dans la racine, a démontré de plus en 1864 que cet acide se trouve pour 4/4 environ à l'état libre et par conséquent volatilisable, et pour 3/4 à l'état de combinaison saline. Il résulte dece fait qu'on pourrait-facilement augmenter l'activité de l'eau distillée de valériane en ajoutant au macéré, avant de distiller, une certaine quantité d'acide sulfurique.

L'usage n'a pas consacré cette pratique.

#### EXTRAIT ALCOOLIQUE DE VALÉRIANE.

Passez la racine au moulin de manière à en faire une poudre grossière et introduisez-la dans un appareil à déplacement. Versez sur la matière modérément tassée la quantité d'alcool nécessaire pour qu'elle en soit pénétrée dans toutes ses parties. Fermez alors l'appareil et laissez les deux substances en contact pendant 12 heures. Au bout de ce temps rendez l'écoulement libre, et faites passer successivement sur la valériane la totalité de l'alcool prescrit.

Distillez la liqueur alcoolique pour en retirer toute la partie spiritueuse et concentrez au bain marie jusqu'en consistance d'extrait mou.

La racine de valériane fournit le quart environ de son poids d'extrait. Cet extrait est de beaucoup préférable à l'extrait aqueux; l'abondance de la matière résineuse concourt à y retenir plus d'huile essentielle.

J'ai dû préparer l'alcool à 60° qui m'a servi pour cette opération au moyen d'alcool à 90° et d'eau. Ce besoin constant dans la pratique pharmaceutique de préparer de l'alcool à tous les degrés possibles, m'a engagé à chercher une formule générale au moyen de laquelle, étant donné de l'alcool à un degré quelconque et de l'eau, il soit toujours facile de préparer une quantité fixée d'alcool à un degré donné, inférieur à celui du premier.

On trouve dans tous les traités de Pharmacie, des tables qui donnent la composition en poids de l'alcool pour tous les degrés centésimaux. Cette table étant donnée, si on représente par m et n les proportions en centièmes d'alcool pur et d'eau contenus dans l'alcool qui sert de point de départ, par m' et n' les proportions d'alcool pur et d'eau contenus dans l'alcool qu'il s'agit d'obtenir, enfin par X la quantité du premier alcool à prendre pour avoir un kilogramme d'alcool plus dilué, la valeur de X sera exprimée par l'équation suivante:

$$X = \frac{100000}{100 + \frac{mn'}{m'} - n}$$

Il suffira ensuite de prendre, pour compléter un kilogr., une quantité d'eau égale à 1000-X.

#### SIROP DE VALÉRIANE.

(Sirupus cum raaice vaierianæ.)	
Racine de valériane	50 gr
Eau	q. s.
Eau distillée de valériane	50 gr
Sucre	500 gr

Concassez la valériane, faitos la infuser en vase clos pendant 6 heures dans 200 grammes d'eau bouillante; passez avec expression. Versez de nouveau sur le marc 100 grammes d'eau bouillante pour obtenir, y compris le produit de la première infusion, 215 grammes de colature filtrée; ajoutez l'eau distillée de valériane et le sucre, et faites un sirop par simple solution au bainmarie couvert.

Ce procédé est une heureuse modification de celui de l'ancien Godex, qui recommandait la distillation. Par suite de l'addition d'eau distillée à l'infusion, le produit obtenu offre les mêmes qualités que celui de l'ancien Codex, tout en exigeant beaucoup moins de temps pour sa préparation.

#### TEINTURE ÉTHÉRÉE DE VALÉRIANE.

Traitez la poudre de valériane par l'éther, dans un appareil à déplacement, et rensermez le produit dans un slacon bien bouché.

Cette préparation tient en dissolution toute la matière résincuse, l'huile volatile et l'acide valérianique, c'est-à-dire toutes les parties actives de la racine.

### ACIDE VALÉRIANIQUE.

C10H10O5 = 102.

(Acidum valericum.)

Racine de valériane concassée.				
Acide sulfurique à 1,84				500 gr
Bichromate de potasse				
Eau				25000 gr.

Dissolvez le bichromate de potasse dans une partie de l'eau, ajoutez l'acide sulfurique; versez la solution et le reste de l'eau sur la racine de valériane, et faites digérer pendant vingt-quatre heures. Distillez ensuite, et lorsque le premier quart du liquide aura passé avec l'huile essentielle, versez le produit distillé dans la cucurbite; recommencez la distillation, et continuez-la, jus-qu'à ce que l'eau qui passe ne présente plus de réaction acide. Saturez ensuite la liqueur distillée avec du carbonate de soude, réduisez la solution par l'évaporation en consistance sirupeuse; ajoutez un léger excès d'acide sulfurique étendu, et laissez reposer le liquide dans une éprouvette: l'acide valérianique se rassemblera à la surface, sous forme d'une couche oléagineuse. Décantez-le, et rectifiez-le dans une cornue de verre munie d'un récipient.

Purifié par distillation, l'acide valérianique est un liquide incolore, oléagineux, doué d'une odeur particulière, désagréable.

Il se dissout dans trente fois son poids d'eau à 20°, et en toules proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 0° est égale à 0.955. Il bout à 475°.

L'addition du bichromate de potasse, déterminant une action oxydante en présence de l'acide sulfurique, dispense d'exposer la décoction à l'air pendant un mois, comme cela se pratiquait autrefois, pour transformer tout le valérol en acide valérianique; de plus le rendement se trouve augmenté.

On peut aussi produire artificiellement l'acide valérianique par l'action de l'acide chromique, ou du hichromate de potasse, ou du noir de platine sur l'alcool amylique ou huile de pomme de terre  $C^{10}\Pi^{12}O^2$ ; il se fait de l'eau par le fait de la réaction :  $C^{10}\Pi^{12}O^3 + h O = C^{10}\Pi^{10}O^1 + 2 HO$ .

On peut encore l'obtenir en distillant de la gélatine, de la fibrine, de la caséine, de l'albumine avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse ou de peroxyde de manganèse. Mais, ainsi obtenu artificiellement, il contient toujours de l'acide butyrique en plus ou moins grande quantité. Cec s'explique par l'analogie de composition de ces deux corps qui ne diffèrent que par C°II°. Ce qui prouve du reste la facilité avec laquelle l'acide butyrique peut se former aux dépens de l'acide valérique, c'est que si on soumet une dissolution de valérate de potasse à l'action de la pile, il y a formation de butylène. Il résulte de ces faits, qu'on devra employer exclusivement l'acide valérianique de la valériance pour la préparation des valérianates destinés aux usages pharmaceutiques,

## PHARMACIE CHIMIQUE.

DES PRINCIPALES PRÉPARATIONS OFFICINALES DE L'IODE.

Je vais, avant de traiter de ces préparations, retracer rapidement l'histoire de l'iode qui offre, de nos jours, un si grand intérêt par l'extension considérable que son usage a pris, depuis quelques années, dans la médecine et dans un art qui lui doit son origine : la photographie.

En 1811, Courtois, salpêtrier à Paris, s'occupant d'extraire les soudes des varechs, remarqua un corps noir qui attaquait le foud des bassines et qui, lorsqu'on le chaussair, répandait des vapeurs violettes magnisques. En traitant ce corps par l'ammoniaque, il obtint un composé qui sulminait par le choc. Courtois remit de cette substance à Clément qui en étudia quelques propriétés sans se douter, toutesois, qu'il était en présence d'un nouveau corps simple. En 1813, Gay-Lussac l'étudia d'une manière plus complète; il constata qu'il avait affaire à un corps simple inconnu jusqu'alors et qu'il appela fode, nom tiré de la couleur de ses vapeurs, Il écrivit sur ce sujet un mémoire trèsimportant qui sut présenté à l'Institut. Depuis cette époque,

l'iode a été l'objet de travaux importants de la part d'un grand nombre de chimistes, parmi lesquels il faut citer Davy, Vauquelin, Colin, Gaultier de Claubry.

C'est un corps solide, d'un gris bleuâtre, sous forme de lames rhomboïdales larges et brillantes, ou quelquefois d'octaètres allongés. On l'obtient sous cette dernière forme en abandonnant une solution aqueuse d'acide iodhydrique, au contact de l'air dans un flacon ouvert. Il fond à 407° en un liquide brun-noirâtre; vers 175° il entre en ébullition et répand d'abondantes vapeurs d'un beau violet foncé. L'eau distillée n'en dissout que 4/7000; mais si elle est chargée d'iodure alcalin ou d'acide iodhydrique, elle en dissout beaucoup plus. Le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther, l'alcool, les huiles grasses et volatiles le dissolvent très-facilement. C'est même à l'alde de la benzine et du sulfure de carbone qu'on peut reconnaître des traces d'iode dans le brome, ces dissolvants prenant au contact de l'iode une belle couleur pourpre ou simplement améthyste, si la proportion d'iode est très-faible.

L'iode se rapproche singulièrement du chlore et du brome par ses propriétés chimiques, mais ses affinités sont moins énergiques, et il arrive après eux dans la série électro-négative. Il suit de là qu'il est déplacé de ses combinaisons par le chlore et le brome, à moins qu'il ne s'agisse de combinaisons où l'iode est l'élément électro-positif, auquel cas l'ordre des affinités est renversé: ainsi l'iode se substitue au chlore dans l'acide chlorique, tandis que le chlore se substitue à l'iode dans l'acide iodhydrique,

L'iode contracte des combinaisons avec la plupart des corps simples ou composés, inorganiques ou organiques. Avec l'oxygène il forme les acides hypoiodique, iodique, et hypériodique. Avec l'hydrogène, l'acide iodhydrique. Avec l'azote, l'iodure d'azote composé auquel on a d'abord attribué la formule Az I³, mais que MM. Bineau et Bunsen ont démontré renfermer de l'hydrogène, sans qu'on soit néanmoins exactement fixé sur sa véritable composition. Avec le soufre, il forme l'iodure de soufre dont la proportion des éléments est très-variable. Avec le chlore et le brome, il forme du proto-chlorure et du perchlorure d'iode I Cl et I Cl², puis du proto-bromure et du perbromure d'iode I Br et I Br². Avec le cyanogène, il engendre le composé Az C³ I,

qui est sous forme de longues aiguilles blanches et brillantes, remarquables par la facilité avec laquelle elles se volatilisent et se déplacent sous l'influence d'une faible chaleur. Avec la plupart des métaux, il forme des iodures tantôt solubles et tantôt insolubles, dont quelques-uns ont une grande valeur en thérapeutique. Mais c'est surtout avec les composés de nature organique, qu'il présente les propriétés les plus remarquables. Par sa tendance à s'unir avec l'hydrogène, il emprunte ce gaz aux corps qu'il er renferment pour former de l'acide iodhydrique en même temps qu'il se substitue, équivalent pour équivalent, à l'hydrogène déplacé. On comprend qu'il puisse être ainsi la source d'un grand nombre de composés organiques artificiels.

Quand l'iode agit en présence d'un alcali sur certaines matières organiques, telles que l'esprit de bois, l'alcool, l'éther, la dextrine, la gomme, les matières albuminoïdes, il donne naissance à de l'iodoforme C'H1<sup>3</sup>,

Lorsqu'on reçoit sur une lame d'argent des vapeurs d'iode, il ne tarde pas à se former une couche d'iodure d'argent extrêmement mince, que la lumière réduit avec facilité : c'est là le point de départ de la daguerréotypie.

L'iode et ses combinaisons solubles donnent avec les sels d'argent un précipité jaunâtre insoluble dans l'ammoniaque; avec les sels mercureux un précipité jaune-verdâtre; avec les sels mercuriques un précipité d'un beau rouge. Mais la réaction la plus caractéristique qu'offre l'iode, c'est de développer une coloration d'un bleu très-intense par son contact avec l'amidou, réaction qui peut être mise à profit pour déceler des traces d'iode. Cette combinaison se décolore si on élève, la température vers 72° ou 75°, pour reprendre son aspect primitif par le refroidissement.

Le tannin jouit de la propriété de dissimuler l'iode, tout en lui conservant son action sur l'économie; cette propriété a été mise à profit par M. Guillermont pour la préparation du sirop iodotannique.

L'iode n'existe dans la nature qu'à l'état de combinaison avec le potassium, le sodium, le magnésium, l'argent, le mercure, Cependant il existe une roche dans les environs de Saxon (Valais), qui émet continuellement des traces de vapeur d'iode. On le trouve à l'état d'iodure alcalin dans les eaux de la mer, dans les fucus et les varechs qui croissent au bord de ces eaux. On l'a trouvé à l'état d'iodate et d'iodure dans l'azotate de soude du Chili; à l'état d'iodure d'argent au Mexique et au Chili. M. Bussy en a constaté la présence dans la houille de Commentry (Allier), qui le dégage pendant sa combustion à l'état d'iodhydrate d'ammoniaque. Enfin, dans ces dernières années, M. Chatin a signalé l'existence de l'iode, soit dans l'atmosphère, soit dans l'eau des sources, des fleuves, des rivières, ainsi que dans les plantes qui s'y développent.

On prépare l'iode au moyen des eaux mères des cendres des varechs qui ont déjà laissé déposer les chlorures et les sulfates qu'elles renfermaient. L'iode s'y trouve à l'état d'iodure de possium. On fait agir sur la solution un courant de chlore, en évitant d'en mettre un excès qui redissoudraît l'iode; il se forme un dépôt, on le distille et on obtient finalement l'iode sous forme de paillettes. On peut aussi traiter ces eaux mères dans un appareil distillatoire, au moyen de l'acide nitrique; il se fait dans ce cas du nitrate de potasse, de l'acide hypoazotique et de l'iode. Enfin, on peut encore préparer l'iode au moyen d'un iodure alcalin et d'un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, ou plus simplement au moyen de l'acide sulfurique seul. Il se forme dans ce dernier cas de l'acide iodhydrique, mais l'acide sulfurique iouit de la propriété de le décomposer.

Pour s'assurer de la pureté de l'iode, il faut vérifier sa complète volatilité et son entière solubilité dans l'alcool.

Quand l'iode est en dissolution, on peut avoir besoin de le doser. Ce dosage pourra s'effectuer commodément, soit à l'aide du nitrate d'argent qui le transforme en iodure d'argent insoluble, soit au moyen du nitrate ou du chlorure de palladium, qui donne lieu à la formation d'iodure de palladium insoluble. On peut aussi doser l'iode volumétriquement à l'aide d'une solution d'acide sulfureux, ou mieux d'arsénite de soude qui se conserve indéfiniment.

La solution titrée renferme une petite quantité d'amidon en solution. On verse la liqueur iodée dans un volume donné de la solution titrée, et ce n'est que lorsque tout l'arsénite de soude est transformé en arséniate que l'iode ajouté colore le liquide en bleu. De la quantité de liqueur iodée employée on déduit sa richesse en lode. Si l'iode se trouvait dans la liqueur à l'état d'iodure il faudrait se servir d'une solution d'arsénite de soude contenant assez d'acide sulfurique pour mettre l'iode de l'iodure en liberté.

M. Dupasquier, qui s'est beaucoup occupé de sulfhydrométrie, a eu l'heureuse idée de substituer, pour ce dosage du soufre dans les eaux minérales, l'iode à l'acide arsénieux et aux sels métalliques. L'iode décèle la moindre trace de principe sulfureux; il décompose l'acide sulfhydrique et les sulfures, en précipite le soufre et forme de l'acide iodhydrique et des iodures. Le moment précis de la destruction complète de l'acide sufhydrique ou des sulfures est indiqué par l'amidon qu'on a eu soin d'ajouter au liquide à examiner et qui bleuit aussitôt que l'iode est en excès. La quantité d'iode employée fait connaître la proportion de soufre.

L'iode a été introduit dans la thérapeutique par un médecin de Genève, M. Coindet, qui le prescrivait en nature aux goitreux. Plus tard, Lugol, médecin à l'hôpital Saint-Louis, l'appliqua avec beaucoup de succès au traitement de la scrofule. M. Ricord à son tour l'emploie avec le même succès sous forme d'iodure mercux contre les accidents syphilitiques secondaires et sous forme d'iodure de potassium contre les accidents tertiaires. M. Velpeau s'en est servi d'une manière très-heureuse en injections dans certaines plaies comme d'un excellent modificateur. Administré à l'intérieur, même à dose excessivement minime il est absorbé et ne tarde pas à amener l'amaigrissement et l'atrophie des diverses glandes. C'est un des médicaments dont l'élimination s'opère avec le plus de promptitude par toutes les sécrétions.

## TEINTURE D'IODE

(Tinctura cum Iodo.)

Faites dissoudre; filtrez.

Il est bon de ne préparer que de petites quantités à la fois de cette teinture, parce qu'avec le temps une partie de l'iode se transforme en acide iodhydrique. Il se fait même, suivant Gopel, un peu d'éther iodhydrique, d'éther acétique et d'aldéhyde. Il en résulte que telle teinture qui récente précipite abondamment par l'eau, un an ou deux après ne présentera plus du tout ce caractère, puisque l'acide iodhydrique a la propriété d'augmenter le pouvoir dissolvant de l'eau pour l'iode. Une teinture récemment préparée, traitée par deux fois son poids d'eau, doit abandonner l'iode qu'elle reuferme et le liquide surnageant ne doit conserver qu'une teinte légèrement jaunâtre due à la solubilité propre de l'iode dans l'eau.

Pour reconnaître et doser l'acide iodhydrique dans la teinture d'iode, il faut précipiter l'iode par la tournure de cuivre. Le liquide acide et incolore qui du reste est traité par le nitrate d'argent qui donne lieu à un précipité jaune d'iodure d'argent qu'on recueille, qu'on sèche et qu'on pèse.

On admet généralement que l'iode emprunte de l'hydrogène à l'alcool et qu'il se substitue à cet hydrogène dans l'alcool, équivalent pour équivalent. Cependant il paraît possible que l'eau entre également pour quelque chose dans cette transformation de l'iode, car si on chauffe légèrement de l'eau iodée, on la voit bientot se décolorer et on peut constater alors que cette eau offre une réaction acide. M. Commaille prétend qu'on évite l'altération de la teinture d'iode en la conservant dans des flacons en verre noir. L'expérience a été tentée par d'autres chimistes qui n'ont jamais pu constater cette action préservatrice.

## (Induretum Potassium.)

Iode	٠.					,		100 gr.
Tournure de fer								30 gr.
Eau distillée								500 gr.
Carbonate de p	otas	sse						a s.

Versez l'eau dans une capsule de porcelaine; ajoutez y le fer et l'iode; agitez et chauffez jusqu'à ce que la liqueur primitivement colorée en brun foncé devienne presque incolore. Filtrez la dissolution d'iodure de fer; lavez le résidu avec de l'eau distillée que vous ajouterez au produit déjà filtré; versez dans ces solutions rémnies et chaudes le carbonate de potasse dissous jusqu'à cessation de précipité (les doses portées dans la formule exigent environ 80 grannmes de carbonate de potasse).

Séparez le dépôt de l'iodure de potassium, en solution, au moyen du filtre; lavez avec soin le précipité; ajoutez de l'eau de lavage à la liqueur filtrée et évaporez à siccité dans une chaudière de fonte. Redissolvez le produit dans quatre ou cinq fois son poids d'eau; filtrez; évaporez dans une capsule de porcelaine et laissez refroidir lentement pour obtenir des cristaux d'iodure de potassium. Soumettez les eaux mères à une nouvelle évaporation.

Ce procédé est de MM. Baup et Caillot. On lui a reproché de donner de l'iodure plus d'ifficilement blauc que les autres procédés. Cependant avec la précaution ci-dessus indiquée d'évaporer à siccité et de reprendre par l'eau on obtient un produit qui ne laisse rien à désirer.

On peut aussi préparer l'iodure de potassium au moyen de l'iode et de la potasse caustique, mais on est obligé de faire intervenir le charbon végétal et de chausser la matière au rouge pour transformer l'iodate de potasse en iodure. Il est important, comme l'a fait remarquer M. Girault, d'employer de la potasse exempte de soude; l'iodure de sodium étant très-instable, il y aurait de l'iode mis à nu dans le produit.

L'iodure de potassium peut n'être pas pur, il peut renfermer des proportions variables de chlorure et de bromure de potassium, d'iodate et de carbonate de potasse. L'alcool à 90° suffit pour séparer l'iodate et le carbonate de potasse qu'il pourrait y avoir, car ces deux sels sont insolubles dans l'alcool, Quant au chlorure, on le reconnaîtrait en versant dans la solution d'iodure de potassium un excès de nitrate d'argent, recueillant le précipité et le traitant par l'ammoniaque qui dissont le chlorure sans toucher à l'iodure d'argent. Pour constater la présence du bromure. on verse dans la solution d'iodure de potassium un excès d'une solution de sulfate de cuivre. On y fait passer un courant d'acide sulfureux et on filtre pour séparer l'iodure de cuivre qui s'est formé. La líqueur surnageante mise dans un tube avec un peu d'eau chlorée se colore en jaune s'il y a du brome. On pourrait doser l'iode et le brome mélangés à l'état d'iodure et de bromure en traitant leur solution par le nitrate de palladium qui ne précipite que l'iode. Il serait ensuite facile de doser le brome resté dans la liqueur.

5

L'iodure de potassium dissout facilement l'iode ainsi que la plupart des iodures insolubles. Il a une grande tendance à se combiner aux iodures métalliques pour former des iodures doubles; c'est ainsi qu'en dissolvant le biodure de mercure il donne naissance à l'iodhydrargyrate de potassium.

Il jouit de la propriété de réduire la solution de permanganate de potasse. Le bromure de potassium ne produisant pas le même effet, cette réaction pourra être mise à profit quand on voudra savoir si le bromure de potassium contient de l'iodure.

## Moduretum Fernandan

	1/24	Ju	ur	200	un	4 2	. 6	•	03	un	٠.	,		
lode	٠.													80 gr
Tournure de	fer.													20 gr
Fan distillée														100 gr

Introdnisez dans un ballon l'eau et la tournure de fer; ajoutez l'iode par parties, en agitant de temps en temps le mélange; chauffez légèrement, et filtrez la liqueur lorsqu'elle ne présentera plus que la teinte verte propre aux sels ferrugineur solubles.

Évaporez rapidement la dissolution d'iodure de fer en ayant soin d'y introduire pendant cette opération quelques lames de fer : arrêtez la concentration dès que le liquide déposé sur une lame de verre froide se solidifiera. A ce moment, coulez l'iodure de fer sur une assiette, et, dès qu'il sera pris en une masse cristalline, brisez-le en fragments; introduisez-le rapidement dans des flacons bien secs et fermant à l'émeri.

#### SIROP D'IODURE DE FER. (Syrupus cum Iodurete ferroso.)

Iode	4",25
Limaille de fer	2 gr.
Eau distillée	10 gr.
Sirop de gomme	785 gr.
Sirop de fleur d'oranger	200 gr.

Mettez l'iode dans un petit ballon de verre avec l'eau distillée; ajoutez la limaille de fer par petites portions et en agitant chaque fois ; laissez la réaction s'opérer pendant quelques instants, puis chauffez doucement jusqu'à ce que la liqueur ait acquis la couleur verte propre aux protosels de fer.

D'autre part, pesez dans un flacon taré les sirops de gomme et de fleurs d'oranger; filtrez au-dessus de ce mélange la solution d'iodure de fer; lavez le filtre avec une quantité d'eau suffisante pour compléter 1000 grammes. Mélangez et conservez à l'abri de la lumière.

20 grammes de ce sirop contiennent 0 gr. 10 d'iodure de fer. Le sirop d'iodure ferrugineux n'éprouve aucun changement dans la composition pendant quelques jours, même étant exposé à l'air : mais à la longue, il devient jaune pâle et même brunâtre, sans qu'il y ait toutefois aucun dépôt de sesquioxyde de fer.

Un de mes collègues, M. Peyrusson, interne à l'hôpital Saint-Louis, a remarqué que l'acide tartrique ajouté en petite quantité à une solution d'iodure de fer, sucrée ou non, la conserve pendant un temps très-long limpide et incolore. Il a été amené à faire des essais dans ce sens en se fondant sur ce que l'acide tartrique entrave très-souvent les réactions ordinaires des corps avec lesquels il se trouve. M. Peyrusson remplace en conséquence 1/h du sirop de gomme par la même quantité de sirop tartrique. Il est bon d'ajouter que la saveur du sirop modifié est moins désagréable. J'ai voulu savoir s'il s'opérait un changement chimique quelconque dans l'état du sel de fer, si l'acide tartrique était entré en combinaison. J'ai constaté, par la saturation avec une liqueur alcaline titrée, qu'il reste dans la liqueur à l'état de liberté complète. Ce moyen de conserver le sirop d'iodure de fer ainsi que la solution simple me paraît très-pratique.

#### IODHYDRARGYRATE DE POTASSIUM.

#### (2HgI, KI.)

Bichlorure de mercure	 			100 gr
Iodure de potassium	 			300 gr
Eau distillée				q. s.

Dissolvez séparément dans suffisante quantité d'eau les deux sels. Versez peu à peu la solution d'iodure de potassium dans

celle du bichlorure mercuriel jusqu'à ce qu'il cesse de se former un précipité et tenez en réserve l'excédent de la solution iodurée. Jetez le précipité rouge de biiodure de mercure sur un filtre pour séparer l'eau chargée de chlorure de potassium provenant de la double décomposition, et lavez à l'eau distillée. Dissolvez alors le précipité dans l'excès de solution iodurée mise en réserve, faites évaporer convenablement; par le refroidissement il se déposera de longues aiguilles jaunes d'iodhydrargyrate de potassium. Décantez les eaux mères et concentrez-les pour avoir de nouveaux cristaux; séchez très-promptement ce produit qui est très-hygrométrique.

L'iodhydrargyrate de potassium a pour formule 2HgI, KI; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son caractère le plus remarquable est d'être décomposé par l'eau qui en précipite une nouvelle quantité d'iodure de mercure, de telle sorte que la partie qui reste en dissolution et qu'on peut obtenir en évaporant la liqueur à siccité ne contient plus que : un équivalent de bilodure de mercure et un équivalent d'iodure de potassium, HgI, KI,

M. Polydore Boullay a reconnu qu'il existe aussi un composé renfermant trois équivalents de biiodure de mercure pour un équivalent d'iodure de potassium, 3Hgl, Kl, et qu'on obtient en saturant d'iodure de mercure, à chaud, une solution concentrée d'iodure de potassium. Ce composé est du reste trèsinstable car le refroidissement suffit pour en séparer un 1/3 de l'iodure de mercure, et le ramener à l'état d'iodhydrargyrate de potassium.

L'iodhydrargyrate de potassium constitue la base du sirop de Gibert. Il est la forme sous laquelle on administre très-souvent le biiodure mercuriel, l'expérience ayant démontré que la tolérance est ainsi plus facile.

Ce même produit, ainsi que l'a découvert M. Walser, est un excellent réactif des alcaloïdes au contact desquels il donne un précipité blanc.